

学術論文リスト／Publication List

学術論文とその研究に従事してくれた学生等を紹介します。

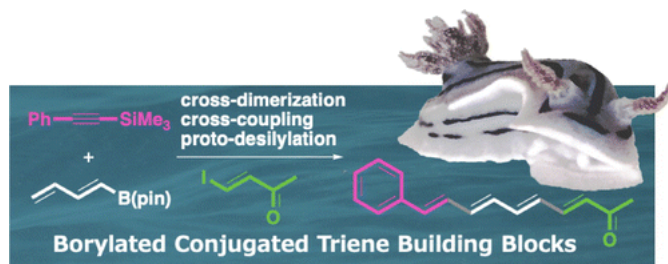


Rev:20210621

倉持歩実 (日本化学会 *Bull. Chem. Soc. Jpn* 誌)

● Ayumi Kuramochi, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, and Masafumi Hirano,* **Synthesis of Borylated-Conjugated Triene Building Blocks by Cross-Dimerization and Their Use in Cross-Coupling Reactions**, *Bull. Chem. Soc. Jpn* in press

[DOI: 10.1246/bcsj.20210163](https://doi.org/10.1246/bcsj.20210163)



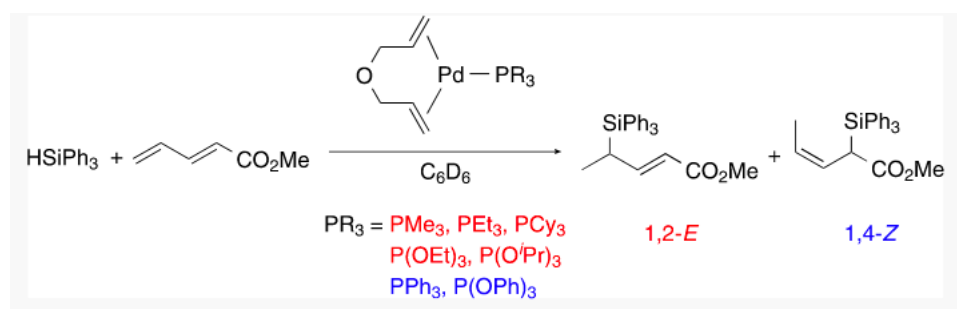
アルキニルボロン酸エステルやジエニルボロン酸エステルを用いた交差二量化反応により、共役トリエニル基に1つ、もしくは2つのボロナト基を持つ共役トリエンを触媒的に合成しました。これらの化合物は生物活性物質の共通構造である共役トリエニル構造を導入するための合成ビルディングブロックとなり、この利用により従来の生物活性物質の合成を短工程化できます。例えばウミウシの警報フェロモンとして知られている navenone B をこの触媒反応によりわずか3工程で合成することに成功し、さらに実際に合成したフェロモンがウミウシに有

効に機能することを実験的に確認しました。この技術は科学技術振興機構(JST)の支援により、国際特許となるとともに特許の各国移行に採択されました。

三井達夫、菊池 秀 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Nobuyuki Komine,* Tatsuo Mitsui, Shu Kikuchi, Masafumi Hirano, **Ligand-Controlled Rgiodivergent Hydrosilylation of Conjugated Dienes Catalyzed by Mono(phosphine)palladium(0) Complexes**, *Organometallics*, **2020**, 39, 4510-4524.

DOI: [10.1021/acs.organomet.0c00597](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00597)



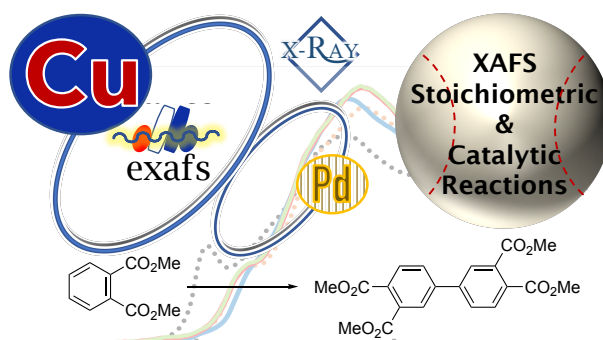
不飽和化合物にシラン(水素置換基を持つケイ素化合物)を付加する反応をヒドロシリル化と呼びますが、この反応は主に白金触媒が使われておりました。この反応は、有機ケイ素化合物の合成法であるのみならず、アルコールの合成から建設現場におけるガラスとコンクリートの接着に至るまで産業において重要な反応です。ヒドロシリル化の中でも共役ジエンに対するヒドロシリル化を行うと、位置異性体や立体異性体の混合物となることが多くこれを制御し、望みの生成物を得ることはこれまで難しいことでした。小峰助教はこれまでモノ(ホスフィン)パラジウム錯体を触媒としたヒドロメタル化反応の研究をすすめていましたが、本研究ではヒドロシリル化反応にこの触媒を適用し、用いるリン配位子を変えることにより、望みの位置および立体選択性で共役ジエンのヒドロシリル化生成物が得られることがわかりました。

金沢優輝 (アメリカ化学会 *ACS Catalysis* 誌)

● Yuki Kanazawa, Takato Mitsudome,* Hikaru Takaya,* and Masafumi Hirano,* **Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate: Synchrotron Radiation Sheds Light on the Cu Cycle Mechanism**, *ACS Catalysis*, **10**, 5909-5919 (2020).

DOI: [10.1021/acscatal.0c00918](https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00918)

Table of Contents Graphic

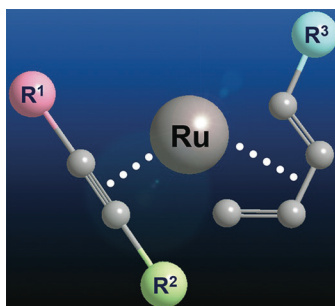


脱水素アレーンカップリングと呼ばれる反応をはじめ、銅とパラジウム錯体触媒の組み合わせにより進行する触媒反応は広く知られており、そのほとんどが酸化反応です。この反応は、芳香族ポリイミド原料の合成などに無溶媒、かつ酸素を酸化剤として進行する優れた反応であるため工業的にも利用されています。しかし、この反応には高温を要すること、銅触媒とパラジウム触媒の2つの錯体触媒が希薄濃度で存在する場合にのみ反応が進行するなどのためにこれまで反応機構は推定にとどまっていた。この反応では銅触媒とパラジウム触媒が歯車のように噛み合って触媒反応が進行していると考えられます。2018年に私たちのグループは、この反応のパラジウム触媒の反応機構の解明に成功しており、今回、銅触媒の触媒サイクルを解明することで、本反応の完全解明に成功しました。触媒活性種は、単核の酢酸銅(II)二水和物であると考えられます。

(イギリス王立化学会 *New Journal of Chemistry* 誌)

● Sayori Kiyota and Masafumi Hirano,* **An Insight into Regioselectivity in the Transformation through Ruthenacycle**, *New Journal of Chemistry*, **44**, 2129-2145 (2020).

DOI: [10.1039/c9nj04880d](https://doi.org/10.1039/c9nj04880d)



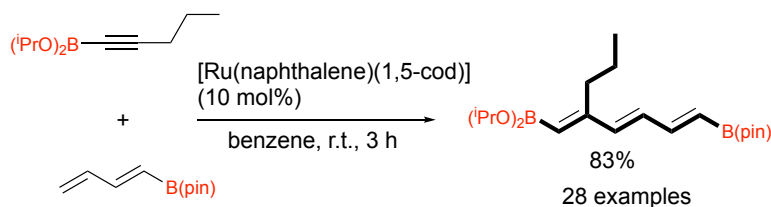
メタラサイクルを経由する分子変換反応は多く知られていますが、この論文では私たちのグループで最近研究をすすめている2価ルテナサイクルを経由した共役ジエンと内部アルキンの鎖状交差二量化反応における電子的および立体的効果さらに配向基の効果を系統的に研究した論文です。その結果によるとアルキンの位置

選択性はジエンの種類によらずに電子求引性置換基が末端にくる傾向にあり、これはルテナサイクルにおける α 位が電気陰性度の影響で負電荷の寄与があることに由来していると考えられます。一方で、立体的影響はそれほど大きくありませんが、よりコンパクトな置換基が末端にくる傾向がありました。また、配向基の効果はあまりありません。4価のルテナサイクルを経由した場合には大きな配向基の効果がありますが、これはルイス酸性が高いことが影響していると考えられます。

倉持歩実、島田恵太 (イギリス王立化学会 *Chemical Communications* 誌)

● Masafumi Hirano,* Ayumi Kuramochi, Keita Shimada, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, Stephen A. Westcott, **Catalytic Cross-Dimerisation Giving Reactive Borylated Polyenes toward Cross-Coupling**, *Chemical Communications*, **55**, 10527-10530 (2019).

DOI: [10.1039/c9cc05930j](https://doi.org/10.1039/c9cc05930j)

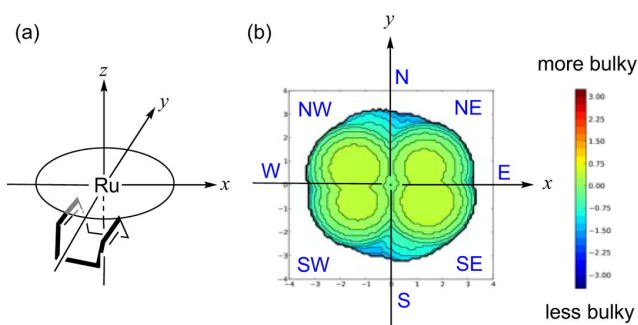


共役ポリエンやスキップジエンなどのポリエン構造は天然物や生物活性物質に多くみられる部分構造ですが、その合成は困難でした。最近では反復的クロスカップリング法によるポリエン合成も報告されていますが、段階的な方法となるためより直截的な方法が求められていました。本研究ではルテニウム触媒による交差二量化反応とパラジウム触媒によるクロスカップリング反応を1つの反応容器、すなわちワンポットで実施する反応を開発しました。例えば10個の炭素がすべて共役したデカペンタエンもワンポットで合成することに成功しました。また、非対称なボロン酸エステル置換基を持つ化合物では、エステルの違いにより位置選択的に異なる置換基を導入することにも成功しています。

荒田恵理、タチアナ グリドネワ、羽鳥敦也、貝澤直樹、鎌倉光平、倉持歩実、栗田真之介、町田修平、岡田陽見、沢崎朝美、内野 匠 (エルゼビア *Tetrahedron Letters* 誌 Digest)

● Masafumi Hirano,* Nobuyuki Komine, Eri Arata, Tatiana Gridneva, Atsuya Hatori, Naoki Kaizawa, Kohei Kamakura, Ayumi Kuramochi, Shinnosuke Kurita, Shuhei Machida, Harumi Okada, Asami Sawasaki, Takumi Uchino, **Recent Advances of Achiral and Chiral Diene Ligands in Transition-Metal Catalyses**, *Tetrahedron Letters*, Digest, **60**, 150924 (2019).

DOI: [10.1016/j.tetlet.2019.07.015](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.07.015)



当研究グループでは環状ジエンを配位子とする遷移金属錯体を数多く報告しており、最近ではキラル環状ジエン配位子による不斉鎖状交差二量化反応も報告しています。しかし、三級ホスフィン配位子と異なり、環状ジエン配位子の立体的および電子的な包括的な研究はこれまでになかったため、配位子としての定量的な評価がこれまで困難でした。

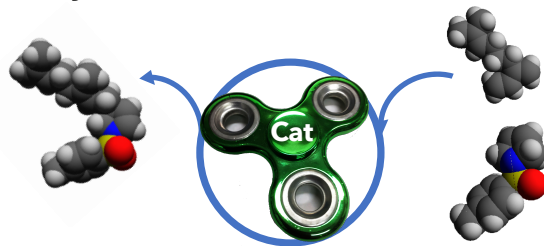
この論文では環状ジエン配位子として初めての包括的な立体的評価を Percent Buried Volume (金属を中心とする配位圏の半球における配位子の閉める体積の割合)で行い、66種類の環状ジエン配位子と関連配位子の立体的評価を行うとともに、ルテニウムの錯体においては電子的効果と立体的効果の相関性を明らかにしました。また、環状ジエン配位子を用いた最近の触媒反応についても解説しています。この総説については、研究室の4年生とM1が全員参画してくれました。

(アメリカ化学会 *ACS Catalysis* 誌)

● Masafumi Hirano,* **Recent Advances in the Catalytic Linear Cross-Dimerizations**, *ACS Catalysis*, **9**, 1408-1430 (2019).

DOI: [10.1021/acscatal.8b04676](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04676)

Catalytic Linear Cross-Dimerization



当研究グループでは2009年に最初の関連論文を発表して以来、錯体触媒を用いて世界初のエナンチオ(不斉)選択的な鎖状交差二量化反応の開発に成功するなど本反応の開発を牽引しています。触媒的な鎖状交差二量化反応は、原料としてエチレン、置換アルケンおよびアルキンなどを用いた例が知られていますが、そ

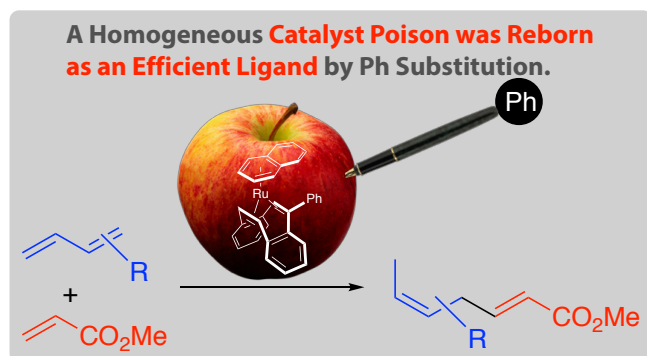
それぞれの反応に用いられる触媒と反応機構は異なっており、それらを分類し、歴史的な反応も含めて紹介しました。

これらの反応が生成する鎖状分子は、生理活性物質や材料としても有用ですが、最近ではより複雑な構造を持つ天然物の合成方法に使われており、反応経路の大幅な短縮につながっています。これらの反応に用いられる分子触媒としては、主に鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケルやパラジウムなどの後周期遷移金属化合物が用いられますが、この論文ではそれぞれの反応性や選択性の特徴を反応機構とともに解説しています。

田中雪乃 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Yukino Tanaka, Nobuyuki Komine, *Synthesis of and Catalytic Linear Cross-Dimerizations by an Electron-Deficient Cyclic Diene Complex of Ruthenium(0)*, *Organometallics*, **37**, 4173-4176.

DOI: [10.1021/acs.organomet.8b00645](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00645)

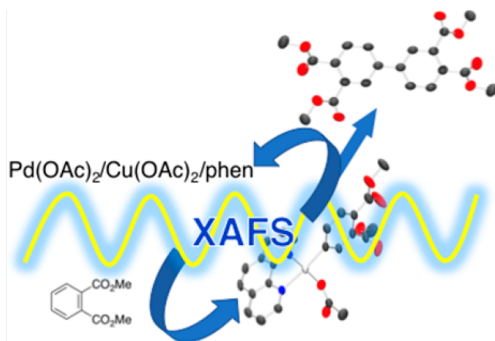


触媒反応において混入や意図的な添加により触媒活性を失わせる物質を触媒毒と呼びます。不均一系触媒では水銀やイオウ、均一系触媒ではジベンゾシクロオクタテトラエンなどが知られています。本研究では、触媒毒となるジベンゾシクロオクタテトラエンにフェニル基を置換基導入したところスキップジエンの触媒の合成における高活性な触媒配位子に転換できることを見出しました。

佐野浩介、金沢優輝 (アメリカ化学会 *ACS Catalysis* 誌)

● Masafumi Hirano,* Kosuke Sano, Yuki Kanazawa, Nobuyuki Komine, Zen Maeno, Takato Mitsudome,* Hikaru Takaya,* *Mechanistic Insights on Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate*, *ACS Catalysis*, **8**, 5827-5841 (2018).

DOI: [10.1021/acscatal.8b001095](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b001095)



工業的にも利用されていないながら反応機構がほとんど未解明であったポリイミド前駆体の触媒的合成において、推定中間体などの合成・単離や、太陽の100億倍明るい光を発生できるSPring-8における放射光を用いて触媒反応溶液の解析をすすめ、触媒反応の中間体や静止状態を解明しました。

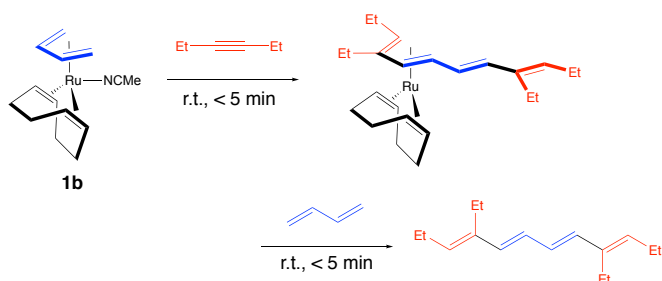
(化学同人 月刊「化学」)

● 平野雅文、電子材料、医薬品の鍵構造をワンポット合成

—ブタジエンとアセチレン誘導体でつくる共役テトラエン—

月刊「化学」 Vol. 73, No.5, pp12-16, 2018年5月号

DOI:



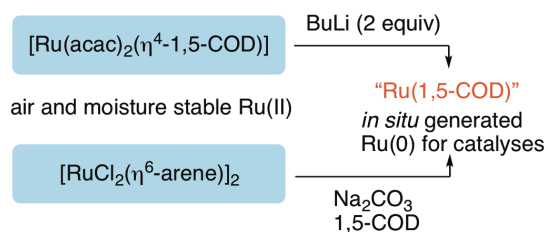
共役テトラエンの触媒的合成に関して一般向け科学雑誌 月刊「化学」より寄稿のご依頼をいただきました。この記事では化学的な内容ばかりでなく開発中の苦労なども書いて研究現場が見える形にまとめました。

小林秀之、上田貴生、廣井結希、阿部良太、アニー コールバッチ (アメリカ化学会

Organometallics 誌)

● Masafumi Hirano,* Hideyuki Kobayashi, Takao Ueda, Yuki Hiroi, Ryota Abe, Nobuyuki Koine, Annie L. Colebatch, Martin A. Bennett,* **In site Routes to Catalytically Active Ru(0) Species by Reduction of Readily Available, Air-stable Precursors**, *Organometallics*, **37**, 1092-1102 (2018).

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00882

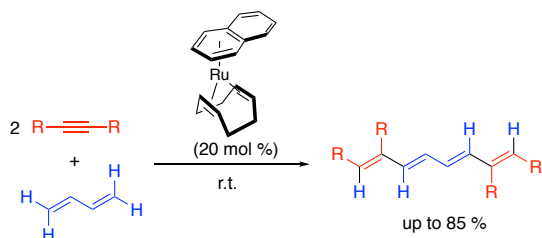


水や空気に安定な2価のルテニウム錯体を反応系中で還元して触媒活性種を発生する方法を見出しました。この研究では上田君を2ヶ月オーストラリア国立大学に派遣し、アニーも研究室にきてくれました。

(アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Sayori Kiyota, Masafumi Hirano,* **Ru(0)-Catalyzed Straightforward Synthesis of Conjugated Tetraenes: An Approach using Two Internal Alkynes with 1,3-Butadiene**, *Organometallics*, **37**, 227-234 (2018).

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00801

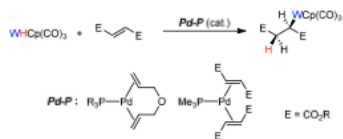


内部アルキンとブタジエンの反応により、ワンポット（1つの容器内）で位置および立体選択的に共役テトラエンが生成するはじめての反応を発見しました。反応機構は同位体ラベル実験や化学量論的反応などから明らかにしました。2018年2月には Most Read Papers に選ばれました。

伊藤 涼、須田裕美（アメリカ化学会 *Organometallics* 誌）

● Nobuyuki Komine,* Ryo Ito, Hiromi Suda, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, **Selective Alkene Insertion into Inert Hydrogen-Metal Bond Catalyzed by Mono(phosphorus ligand)palladium(0) Complexes**, *Organometallics*, **36**, 36, 4160-4168 (2017).

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00593



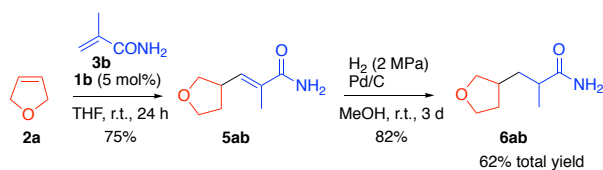
モノホスフィンパラジウム(0)錯体が、挿入不活性な金属ヒドリド錯体のヒドロメタル化反応の触媒となることを見出しました。反応は *syn* 選択的に進行します。

森竹将大、村上 資 (日本化学会、*Chemistry Letters* 誌)

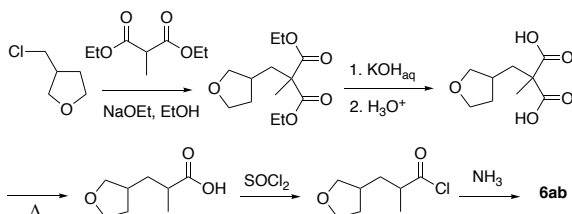
● Masafumi Hirano, Masahiro Moritake, Tasuku Murakami, Nobuyuki Komine, **Ru(0)-Catalyzed C3-Selective Coupling Reactions of Unsaturated 5-Membered Heterocycles with Methyl Methacrylate and Methacryl Amide**, *Chemistry Letters*, **46**, 1522-1524 (2017). (Editor's Choice)

DOI: 10.1246/cl.170683

Present method



Conventional method



ジヒドロフランやジヒドロピロールおよびスルホレンなどが共役カルボニル化合物と触媒的に反応し、C3 位に置換基導入できることを示しました。この反応により、ノバルティス社 (スイス) が開発したコメ用農薬を 2 段階で合成できることを示しました。Editor's Choice Paper に選ばれました。

イン ソニョン (日本化学会、*Chemistry Letters* 誌)

● Sayori Kiyota, Seonyoung In, Nobuyuki Komine, and Masafumi Hirano*

Regioselectivity Control by Added MeCN in Ru(0)-Catalyzed Cross-Dimerization of Internal Alkynes with Methyl Methacrylate, *Chemistry Letters*, **46**, 1040-1043 (2017).

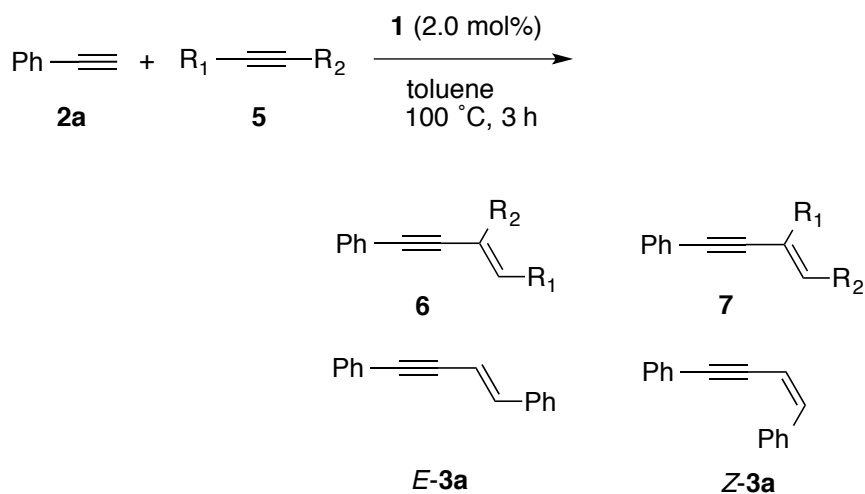
DOI: 10.1246/cl.170224

内部アルキンとメタクリル酸メチルの反応により、共役ジエンと非共役ジエンが生成することを見出すとともに、これらの生成をアセトニトリルの添加により制御し、のぞみのジエンを合成できることがわかりました。反応機構についても DFT 計算により明らかとなりました。

添田博史 (*Elsevier* 社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

● Sayori Kiyota, Hirofumi Soeta, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Masafumi Hirano,* ***E*-Selective Dimerization of Phenylacetylene Catalyzed by Cationic Tris(μ -hydroxo)diruthenium(II) Complex and the Mechanistic Insight: The Role of Two Ruthenium Centers in Catalysis**, *J. Mol. Catal. A.* (Editor's choice paper), **426**, 419-428 (2017).

DOI: [10.1016/j.molcata.2016.08.027](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.027)

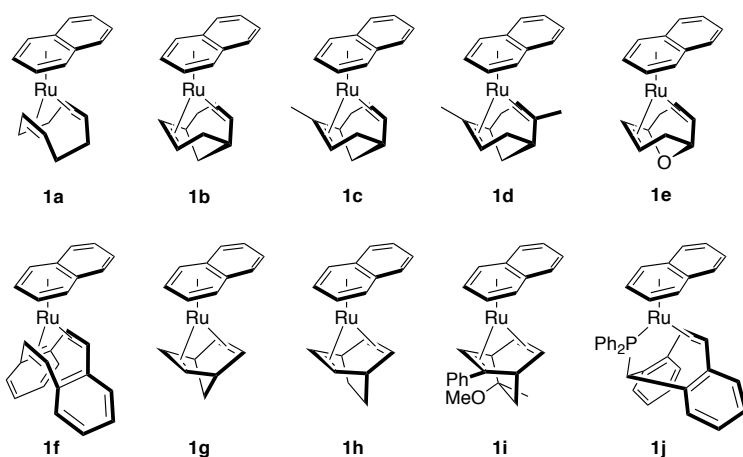


ヒドロキソジルテニウム錯体は、アルキンの二量化触媒となりエンインが生成することが明らかとなり、基質を選ぶことにより交差二量化反応も進行します。反応の速度論的検討などにより、二核錯体上でのエンインの新しい生成機構を提案できました。Editor's Choice Paper に選ばれました。

(*Elsevier* 社 *Coordination Chemistry Reviews* 誌)

● Masafumi Hirano* and Sanshiro Komiya, **Oxidative Coupling Reactions at Ruthenium(0) and Their Applications to Catalytic Homo- and Cross-Dimerizations**, *Coord. Chem. Rev.* **314**, 182-200 (2016).

DOI: [10.1016/j.ccr.2015.07.008](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.008)

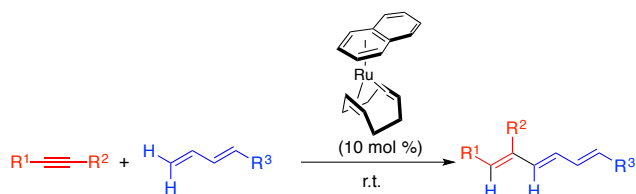


これまでに私たちの研究室で行ってきた0価ルテニウム錯体触媒による反応のレビューです。配位化学で最も権威ある雑誌であり、プロジェクトに参加してくれた学生さんの名前を乗せることができました。

イン ソニョン、齋藤 諒 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Sayori Kiyota, Seonyoung In, Ryo Saito, Nobuyuki Komine, and Masafumi Hirano,* **Ru(0)-Catalyzed Direct Coupling of Internal Alkynes with Conjugated Dienes: An Efficient Access to Conjugated Trienes**, *Organometallics*, **35**, 4033-4043 (2016).

DOI: [10.102/acs.organomet.6b00668](https://doi.org/10.102/acs.organomet.6b00668)

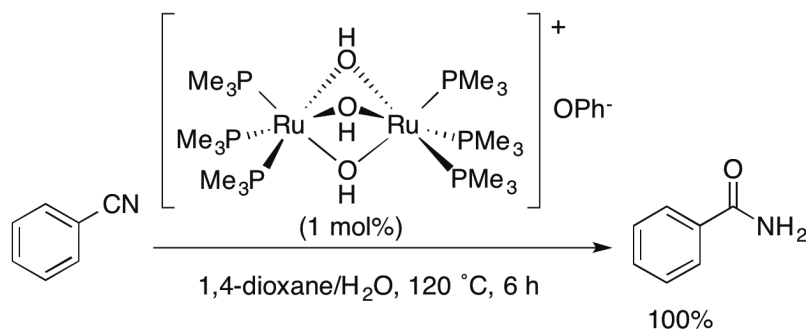


内部アルキンと共役ジエンとの反応により、共役トリエンが生成する世界初の触媒反応です。重水素ラベル実験や中間体の観測により、反応は酸化的カップリング機構で進行しています。2017年1月にはアメリカ化学会のサイトで Most Read Papers となりました。

小堀貴子、添田博史、市川陽一 (*Elsevier* 社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

● Sayori Kiyota, Takako Kobori, Hirofumi Soeta, You-ichi Ichikawa, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Masafumi Hirano,* **Synthesis of and Catalytic Nitrile Hydration by a Cationic Tris(μ -hydroxo)diruthenium(II) Complex Having PMe₃ Ligands**, *Polyhedron*, **120**, 3-10 (2016).

DOI: [10.1016/j.poly.2016.04.006](https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.04.006)

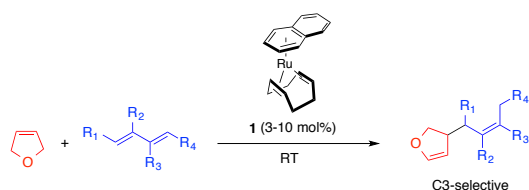


ヒドロキシ基で架橋されたルテニウム錯体の合成を示すとともニトリルの高活性な水和触媒となることを示しました。この反応では、触媒反応中に単核錯体になってから反応が進行すると考えられます。

廣井結希、村上 資、小川浩史 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Yuki Hiroi, Tasuku Murakami, Hirofumi Ogawa, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya, **Ru(0)-Catalyzed C3-Selective Cross-Dimerization of 2,5-Dihydrofuran with Conjugated Dienes**, *Organometallics*, **35**, 1343-1346 (2016).

DOI: [10.1021/acs.organomet.5b00987](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00987)

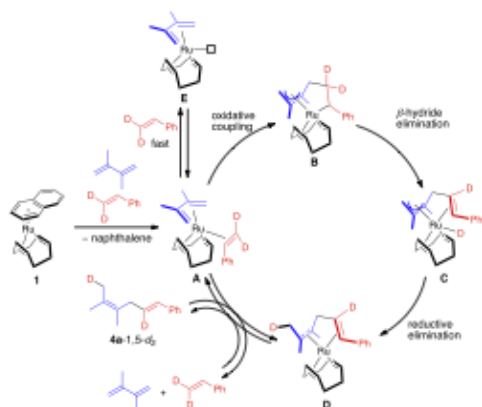


ジヒドロフランと共役ジエンがジヒドロフランの C3 位 (5 員環の酸素から数えて 3 番目の位置) に選択的に反応することをはじめて示しました。ヘテロ 5 員環の C3 位に置換基を有する化合物は生理活性物質に多く見られる構造ですが、これまでこのような反応は知られていませんでした。

上田貴生 (*Elsevier* 社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

● Masafumi Hirano,* Takao Ueda, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Saki Nakamura, Hikaru Deguchi, and Susumu Kawauchi,* **Mechanistic Insights into Catalytic Linear Cross-Dimerization between Conjugated Dienes and Styrenes by a Ruthenium(0) Complex**, *Journal of Organometallic Chemistry*, **797**, 174-184 (2015).

DOI: [10.1016/j.jorganchem.2015.08.022](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.08.022)

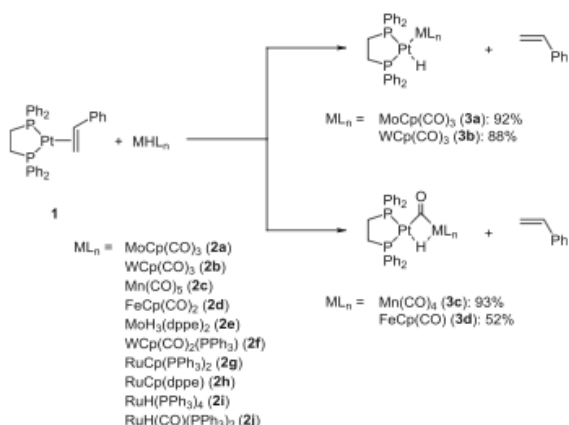


共役ジエンとアルケンが酸化的カップリング機構でカップリングしている証拠を示しました。速度論により触媒には1次、ジエンとアルケンには0次の反応であること、同位体ラベル実験、低温での中間体の観測、ならびに東京工業大学の川内 進先生との共同でDFT計算を行い機構の解明を行いました。

蔵本絢子、安田敏之、川端達也 (*Elsevier 社 Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

● Nobuyuki Komine,* Ayako Kuramoto, Toshiyuki Yasuda, Tatsuya Kawabata, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya*, **Synthesis of Heterodinuclear Hydride Complexes by Oxidative Addition of a Transition-Metal Hydride to Pt(0) and Pd(0) Complexes**, *Journal of Organometallic Chemistry*, **792**, 194-205 (2015).

DOI: [10.1016/j.jorganchem.2015.04.048](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.048)



金属水素結合が0価白金錯体やパラジウム錯体に酸化的付加することを示し、その反応性を調べました。生成するヒドリド二核金属錯体は、電子不足アルケンなどとの反応により、金属-水素結合の還元的脱離が進行し、可逆な反応になっています。

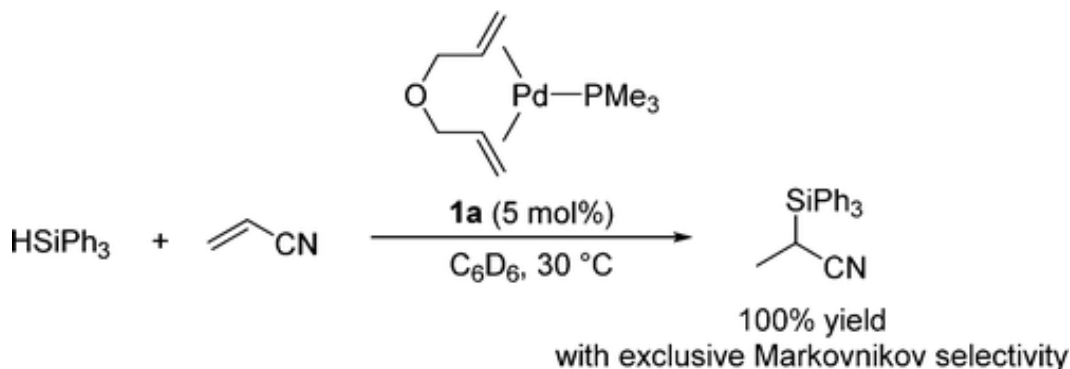
阿部真人、須田遼子 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Nobuyuki Komine, Makoto Abe, Ryoko Suda, Masafumi Hirano **Markovnikov-Selective**

Hydrosilylation of Electron-Deficient Alkenes with Arylsilanes Catalyzed by

Mono(phosphine)palladium(0), *Organometallics*, 34, 432-437(2015).

DOI: 10.1021/om500964g

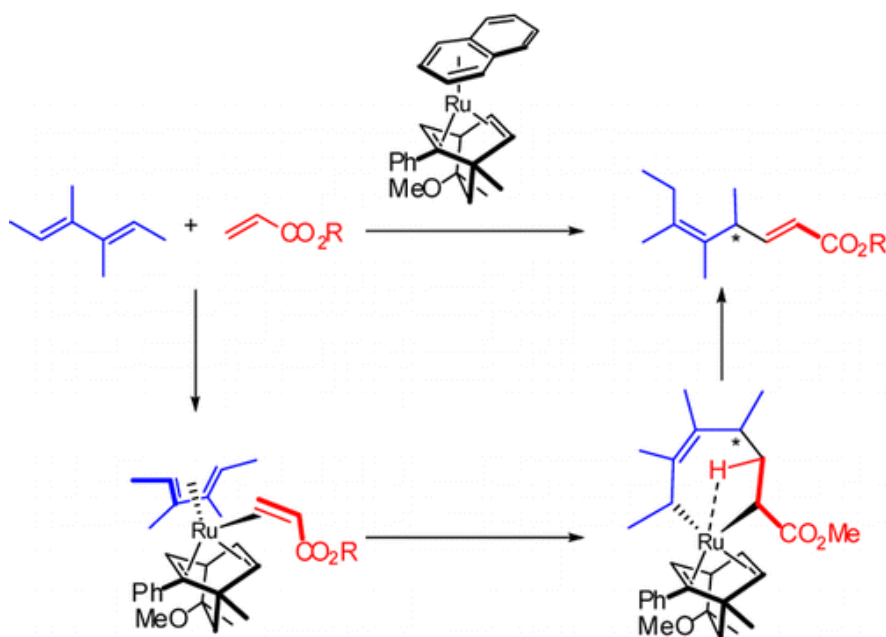


ヒドロシリル化反応は、ケイ素化合物やアルコールの合成をはじめ、重要な付加反応の一つですが、本研究ではモノホスフィンパラジウム(0)錯体を触媒とすることで、通常は不活性なトリフェニルシランが、一般的にはヒドロシリル化に対して反応性の低い電子不足アルケンと反応することを見出しました。従来活性が高いとされている Karstedt 触媒が苦手とする基質に対して高い活性と選択性を示すため、相補的な触媒となります。

廣井結希 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Yuki Hiroi, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Masafumi Hirano,* **Regio- and Enantioselective Linear Cross-Dimerization between Conjugated Dienes and Acrylates Catalyzed by New Ru(0) Complexes**, *Organometallics*, **33**, 6604-6613 (2014).

DOI: 10.1021/om500927z

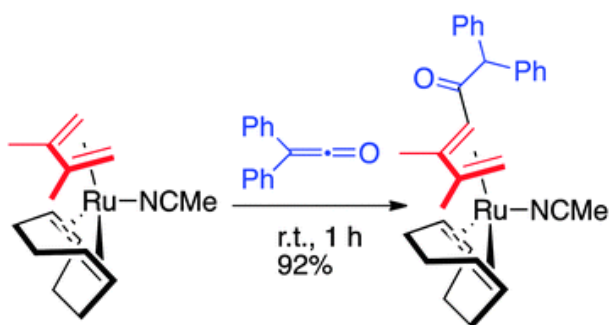


ジエンとアルケンの鎖状交差二量化はいくつかの触媒系で報告がありました。本研究では触媒の工夫により高度に分岐したジエンを用いても高活性・高収率で生成物が得られることを見出しました。また、キラルな環状ジエン配位子を支持配位子とすることで、世界初の共役ジエンと置換アルケン間でのエナンチオ選択的な鎖状交差二量化に成功しました。今後さらなる収率や不斉収率の改善が必要ですが、天然物や生理活性物質に多く見られ、合成や分割が困難な鎖状炭素骨格上の不斉中心の簡単な導入方法となりえます。

岡本拓也 (フランス CNRS, 英国王立化学会 *New Journal of Chemistry* 誌)

● Masafumi Hirano,* Takuya Okamoto, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, **Stoichiometric Formation of Conjugated Dienyl Ketones from 1,3-Dienes and Ketenes at a Ruthenium(0) Centre**, *New J. Chem.*, **38**, 5052-5057 (2014).

DOI: 10.1039/C4NJ01001A

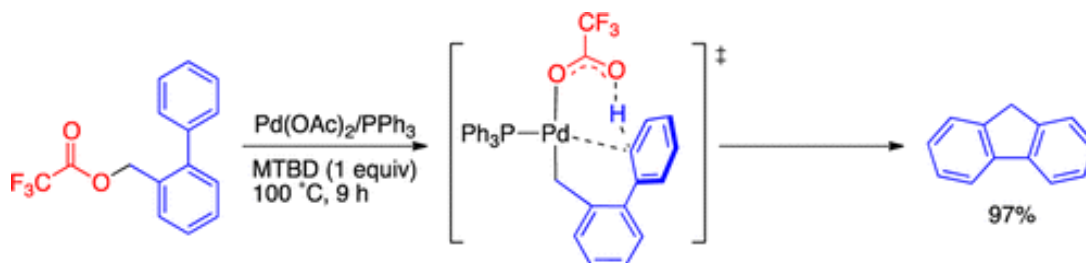


ケテンは反応性の高い分子であり、現代の分子変換反応では重要な出発物質です。しかし、ケテンと環状共役ジエンの分子間反応では、[2+2]反応によりケテンのC=C結合が反応するパターン、ケテンと鎖状共役ジエンの分子間反応では[4+2]反応によりケテンのC=O結合が反応するパターンの2つしか知られていませんでした。本研究では、化学量論的に鎖状ジエンとケテンの反応によりはじめてジエニルケトンが生成する反応を見出しました。これは以前に我々が報告したジエンとアレンの反応と同様に酸化的カップリング機構により反応が進行するためであると考えられます。

川津壮甫 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Sosuke Kawazu, Nobuyuki Komine, **Direct Access to Fluorene by Successive C-O/C-H Bond Activations of 2-Phenylbenzyl Ester**, *Organometallics*, **33**, 1921-1924 (2014).

DOI: 10.1021/om500341v

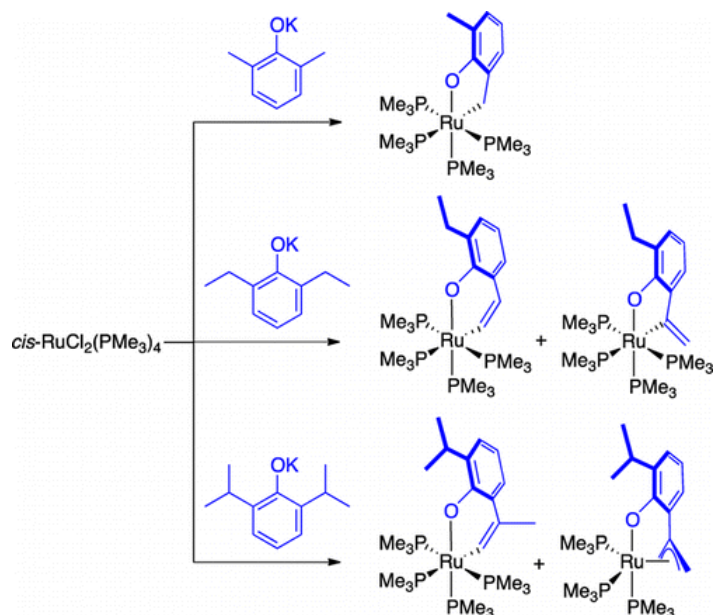


分子内求電子置換機構 (IES, CMD もしくは AMLA) と呼ばれる C-H 結合切断反応は、一般的に有機ハロゲン化物を原料とし、炭素-ハロゲンの酸化的付加に引き続き、金属上のハロゲンとカルボキシラト塩もしくはカーボネート塩とのアニオン交換を行い、その結果生成するカルボキシラト基が炭素-水素結合を切断する反応です。この論文ではエステルの炭素-酸素結合の酸化的付加により直接カルボキシラト錯体を生成し、連続的に炭素-水素を触媒的に切断した研究です。

柳澤泰斗・Endin Mulyadi (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Yasuto Yanagisawa, Endin Mulyadi, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya,
Multiple C-H Bond Cleavage of Alkyl Group in (2,6-Dialkylphenoxy)ruthenium(II) Complex,
Organometallics, **33**, 1235-1244 (2014).

DOI: 10.1021/om5000248

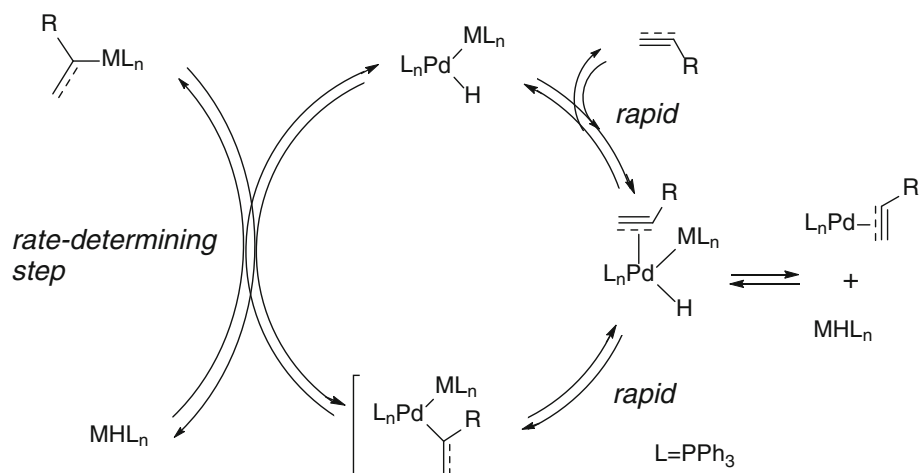


これまでにメチル基の炭素-水素結合の切断反応に関する報告は多く行われていましたが、より炭素鎖の長いアルキル基の炭素-水素結合の切断に関する報告例は限られていました。この研究では、金属中心に必ず接近するようにフェノキシド基のオルト位にアルキル基を導入した基質を用いてアルキル基の活性化を狙ったところ、3つの水素が連続的に切断されアルケニル基に変換されることがわかりました。

蔵本絢子・中西講平 (Springer 社 *Topics in Catalysis* 誌)

● Nobuyuki Komine, Ayako Kuramoto, Kouhei Nakanishi, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya,*
Alkene and Alkyne Insertion into Hydrogen-Transition Metal Bonds Catalyzed by Palladium(0)
Complex, Topics in Catalysis, **57**, 960-966 (2014).

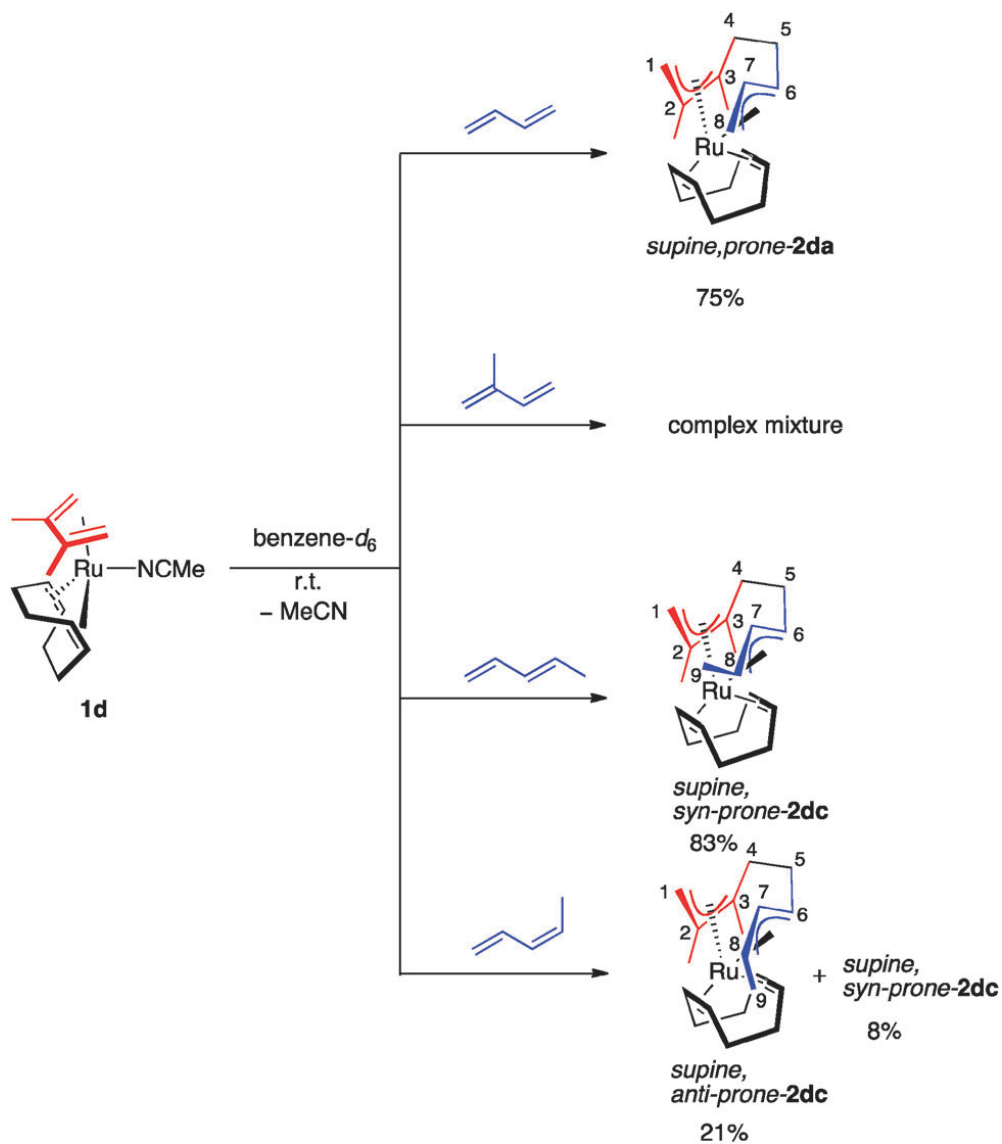
DOI: 10.1007/s11244-014-0258-8



この研究ではパラジウム(0)を触媒とすることで一般的にはヒドロメタル化反応に不活性な遷移金属ヒドリド錯体のヒドロメタル化反応も Markovnikov 選択的に進行することを明らかにしました。

井上晴香・岡本拓也・上田貴生 (フランス CNRS/RSC *New Journal of Chemistry* 誌)

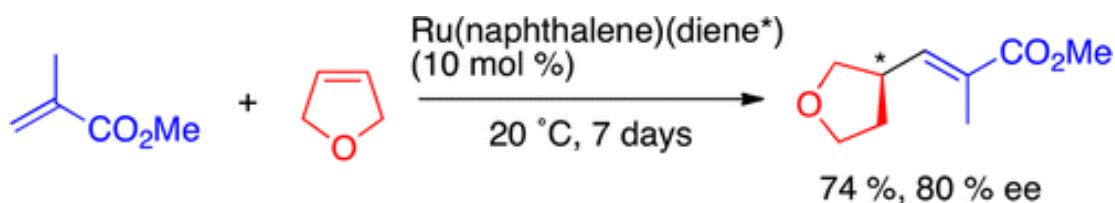
● Masafumi Hirano,* Haruka Inoue, Takuya Okamoto, Takao Ueda, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Xian-qi Wang, and Martin A. Bennett,* **Cross-dimerization between Different *cisoid*- and *transoid*-1,3-Dienes at a Ruthenium(0) Center**, *New J. Chem.* **37**, 3433-3439 (2013).



この研究では、ルテニウム(0)錯体を用いた共役ジエンの交差二量化について検討し、*cisoid* ジエンと *transoid* ジエンとの間でコンフォメーションを維持したままカップリング反応が進行することを明らかにしました。この研究はオーストラリア国立大学との国際共同研究です。

廣井結希 (アメリカ化学会 *Organic Letters* 誌)

● Yuki Hiroi, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, and Masafumi Hirano,* **Asymmetric Cross-dimerization between Methyl Methacrylate and Substituted Alkenes by Ru(0)-Bicyclononadiene Complex**, *Org. Lett.* **15**, 2486-2489 (2013).



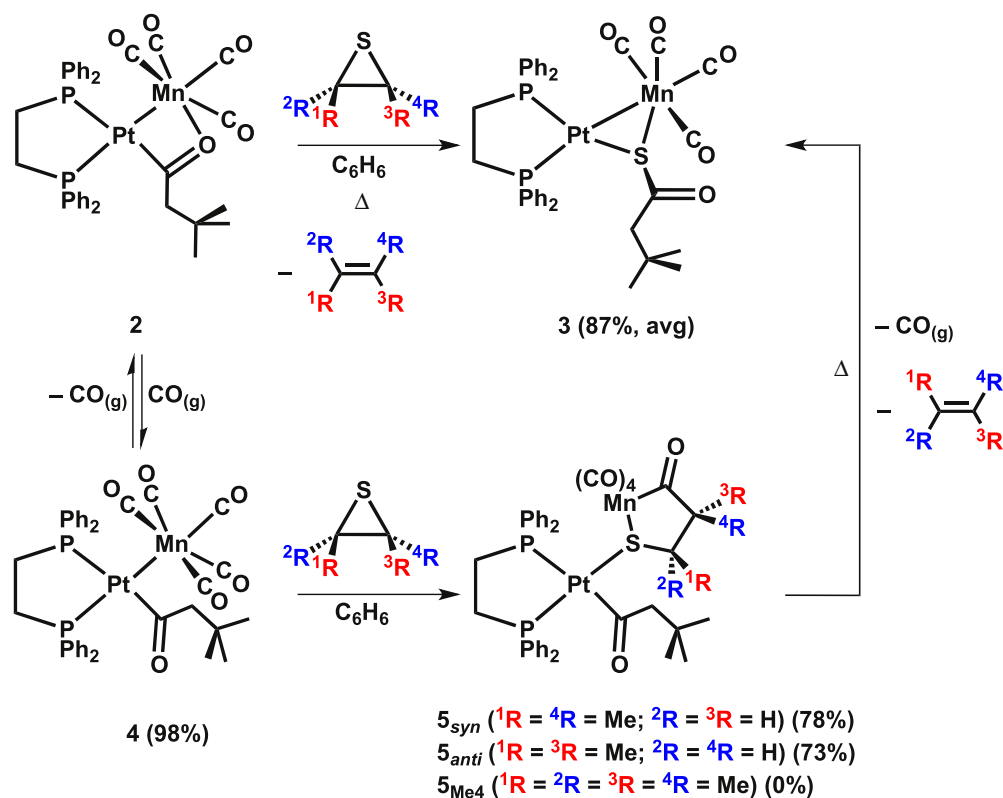
この研究では、はじめての置換アルケン間のエナンチオ選択的鎖状交差二量化を報告しています。安価な置換アルケン間の炭素-炭素結合の構築により中心不斉をつくりだすはじめての例です。医薬品をはじめとする生理活性物質などが1段階で反応から廃棄物を出さずに合成できる方法になり得ます。

Matthew T. Zamora · 尾田健太 (Elsevier 社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

● Matthew T. Zamora, Kenta Oda, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya,*

Stereoselective Thiirane Desulfurization Controlled by a Bridging or Terminal Acyl Ligand:

Concerted vs S₂ Pathways, *J. Organomet. Chem.*, 739, 6-10 (2013).

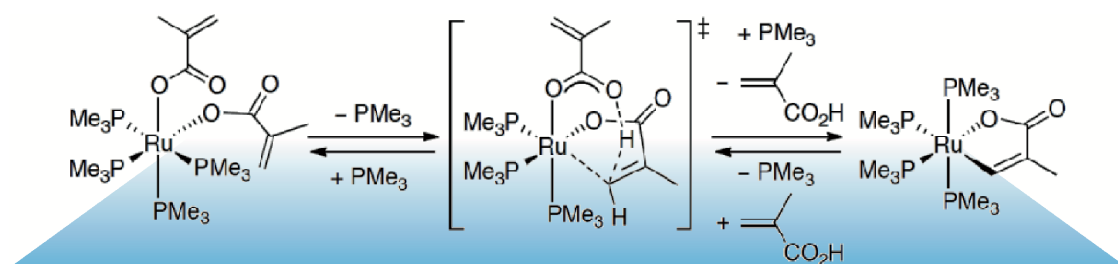


我々のチームでは以前に白金-マンガン二核錯体を用いてチイランから脱硫的にアルケンを発生する反応が、白金上の置換基により立体保持もしくは反転で進行することを見出しています

(*J. Am. Chem. Soc.*, 2000)。この立体特異性の理由が白金とマンガんに置換基が架橋するか否かによって決定されることをはじめて明らかにしました。

藤本 遼・畑上公平 (Wiley-VCH 社 *ChemCatChem* 誌)

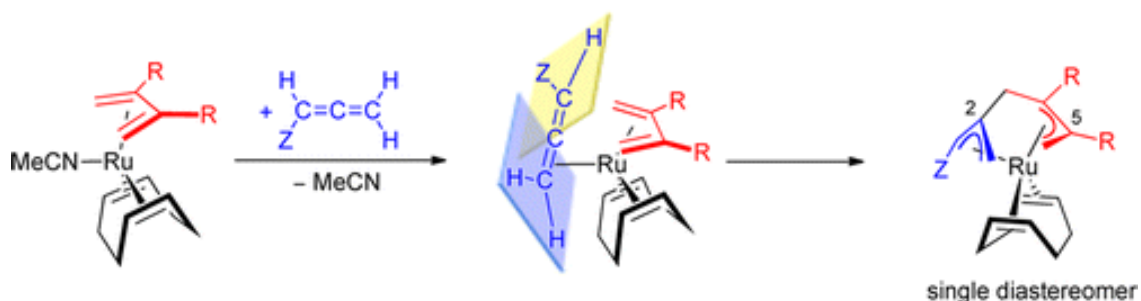
● Masafumi Hirano,* Ryo Fujimoto, Kohei Hatagami, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya,*
Stoichiometric Carbon-Hydrogen Bond Cleavage Reaction in a Bis(carboxylato)ruthenium(II) Complex and Its Application to Catalytic H/D Exchange Reaction of Carboxylic Acids,
ChemCatChem, **5**, 1101-1115 (2013).



金属錯体を用いたカルボン酸の変換反応は、その酸性度の高さのためこれまで報告例が限定的でした。この研究では、ビスカルボキシラトルテニウム(II)錯体の単離に成功し、可逆的に炭素-水素結合の切断反応が進行することを見出しました。また、この平衡を利用して、カルボン酸の触媒的な位置選択的重水素化反応を実現しました。

岡本拓也 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Takuya Okamoto, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya
Stoichiometric Carbon-Carbon Bond Forming Reaction of 1,3-Diene with 1,2-Diene in a Ruthenium(0) Complex, *Organometallics* **31**, 4639-4642 (2012).

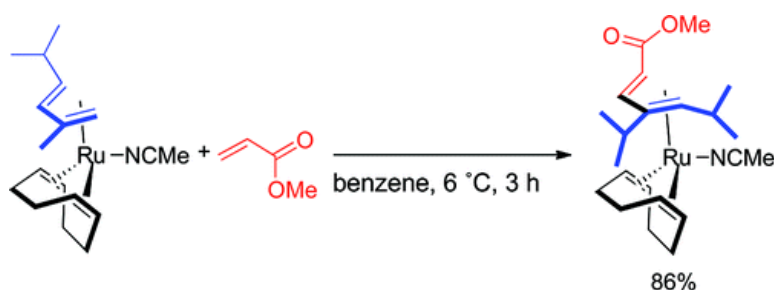


これまでに1,3-ジエンと1,2-ジエン、すなわちアレンとの触媒反応は多くの研究例がありますが、金属上でどのような反応が進行しているのかについてはほとんど明らかになっていませんでした。一置換アレンは2つの直交する π 平面にそれぞれ2つのプロキラル面を持つため、合

計4種類の配位形式を取り得ますが、この研究では共役ジエン錯体にアレンが配位する際には立体障害に基づいてプロキラル面が識別され、電子不足のアレンの中心炭素が共役ジエンに求電子的に反応することが明らかになりました。

新井康友・濱村友香 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

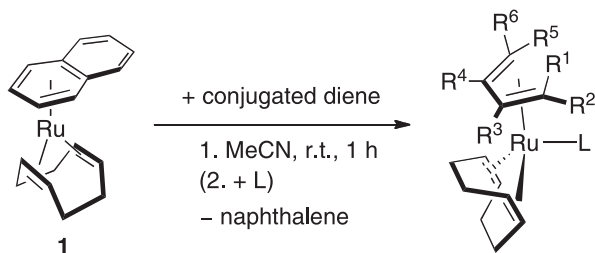
● Masafumi Hirano,* Yasutomo Arai, Yuka Hamamura, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya
Stoichiometric and Catalytic Cross Dimerization between Conjugated Dienes and Conjugated Carbonyls by a Ruthenium(0) Complex. Straightforward Access to Unsaturated Carbonyl Compounds by an Oxidative Coupling Mechanism, *Organometallics*, 31, 4006-4019 (2012).



この研究では共役ジエンと共役カルボニル化合物の化学量論的反応により、カップリング生成物が配位した0価ルテニウム錯体が生成することを明らかにし、その反応は配位した共役カルボニル化合物が配位した共役ジエンのHOMOに求電子的に反応していることが分かりました。このため、本反応は分岐生成物を優先的に与える特異な反応系です。触媒的にも選択的に鎖状交差二量化が高い位置選択性で進行します。

坂手結弥子・井上晴香・新井康友 (Elsevier 社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

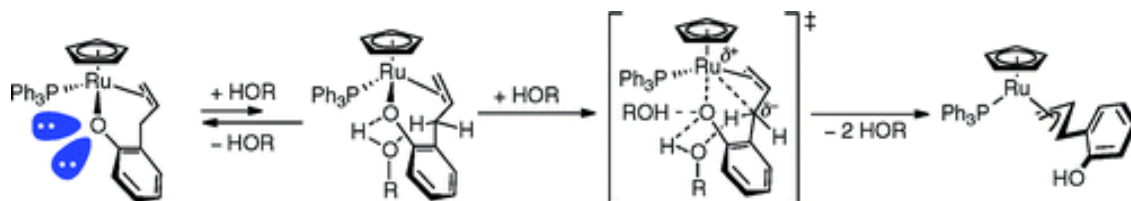
● Masafumi Hirano,* Yumiko Sakate, Haruka Inoue, Yasutomo Arai, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Xian-qi Wang, Martin A. Bennett,* **Synthesis of Conjugated Diene Complexes of Ruthenium(0) Derived from Ru(η -naphthalene)(η -1,5-COD): Z to E Isomerisation of Coordinated 1,3-Pentadiene, *J. Organomet. Chem.* 708-709, 46-57 (2012).**



この研究ではナフタレンを配位子に持つルテニウム(0)錯体から各種ジエン錯体を合成し、その構造と、水素の1,5-移動反応、ならびに末端置換ジエンのE/Z異性化反応とその機構を解明しました。この研究はオーストラリア国立大学との国際共同研究です。

村上真啓・久我敏典 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano,* Masahiro Murakami, Toshinori Kuga, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya,* **Acid-Promoted sp^3 C-H Bond Cleavage in a Series of (2-Allylphenoxo)ruthenium(II) Complexes. Mechanistic Insight into the Aryloxo-Acid Interaction and Bond Cleavage Reaction,** *Organometallics*, **31**, 381-393 (2012).

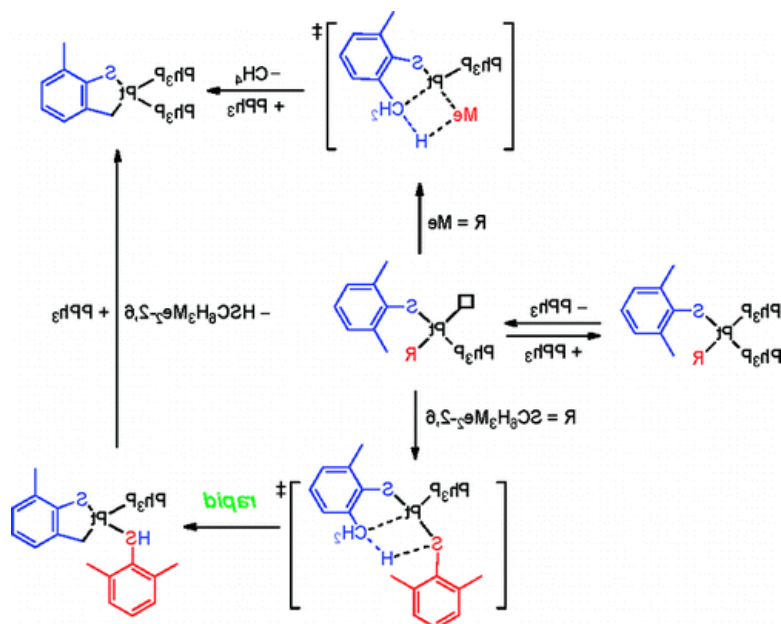


Acid-Promoted sp^3 C-H Bond Cleavage Reaction

酸によって促進される炭素-水素結合の切断は、例えばメタンの活性化をはじめとして大変注目されていますが、金属錯体を用いた触媒反応における酸の役割についてはほとんど未解明でした。この研究では、炭素-水素結合の切断には2分子の酸の会合が必須であり、アリーロキシルルテニウム錯体上の2つのローンペアと酸との会合により、ルテニウム(II)上の電子密度が減少するため求電子的ルテニウムが炭素を攻撃することがわかりました。

舘澤真也・薮上 稔・石原葉子・原 優介 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

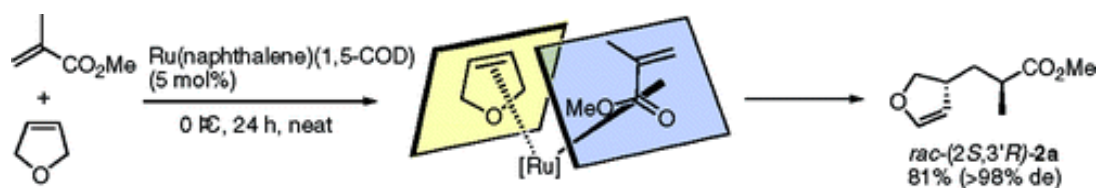
● Masafumi Hirano,* Shin-ya Tatesawa, Minoru Yabukami, Yoko Ishihara, Yusuke, Hara, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya,* **Carbon-Hydrogen Bond Cleavage Reaction in Four-Coordinate (2,6-Dimethylbenzenethiolato)platinum(II) Complexes. Dramatic Acceleration by Thiolato Hydrogen Acceptor,** *Organometallics*, **30**, 5110-5122 (2011).



この研究は水素受容体の違いにより、 σ ボンドメタシス (SBM) 機構と分子内求電子置換 (IES) 機構の2つの異なる機構でアレーチオラト基上のメチル基の炭素-水素結合を切断し、その特徴を比較したはじめての例です。分子内求電子置換機構による切断は σ ボンドメタセシス機構より1万倍以上も結合切断段階が速いことが明らかとなりました。

廣井結希 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

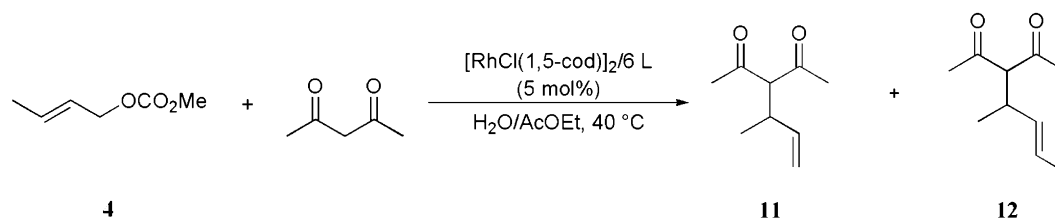
● Yuki Hiroi, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano*, and Sanshiro Komiya, **Prostereogenic Face and Orientational Control of Coordinated Olefins at Ru(0) in Oxidative Coupling Reaction between Methyl Methacrylate and 2,5-Dihydrofuran**, *Organometallics*, **30**, 1307-1310 (2011).



この研究ははじめての置換アルケン間のジアステレオ選択的鎖状交差二量化です。アルケンにはアルキンに比べて反応性が低いですが、このルテニウム(0)錯体触媒は2種類のアルケンを選択的に補足し、面選択性と回転異性体を制御しながらカップリングすることができます。

石黒孝太郎・金井幸代 (Elsevier社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

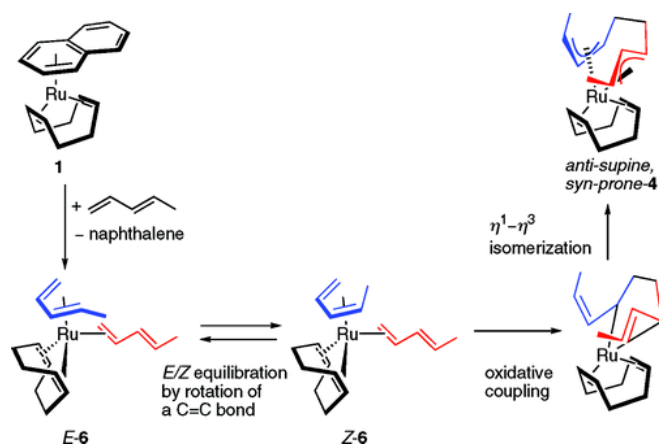
● Nobuyuki Komine, Kohtaro Ishiguro, Sachiyo Kanai, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya,*
Branch Selective Allylation of Acetylacetone Catalyzed by Water-soluble Rhodium Complex
Catalyst, J. Organomet. Chem. **696**, 1927-1930 (2011).



この研究では、水溶性ロジウム錯体を触媒とし、水/有機溶媒二層系で反応を行うことで分岐生成物選択的にアリル化反応が進行する珍しい触媒反応例を見出しました。

坂手結弥子 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

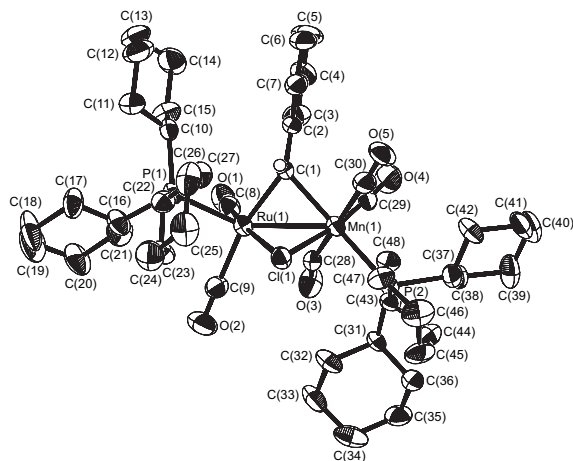
● Masafumi Hirano, Yumiko Sakate, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Xian-qi Wang, Martin A. Bennett, **Stoichiometric Regio- and Stereoselective Oxidative Coupling Reaction of Conjugated Dienes with Ruthenium(0). A Mechanistic Insight into the Origin of Selectivity.** *Organometallics*, **30**, 768-777 (2011) .



この研究では、ナフタレンを持つルテニウム(0) 錯体を用いて共役ジエンの化学量論的二量化反応が位置および立体選択的に進行することを見出しました。低温NMRによる解析からこの反応では共役ジエンの二重結合の回転が含まれるとともに、中間体の観測にも成功しました。この研究はオーストラリア国立大学との国際共同研究です。

田中伸一 (Elsevier社 *Journal of Organometallic Chemistry* 誌)

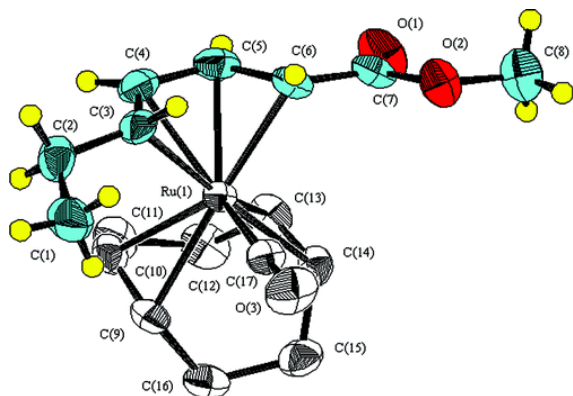
● Shin-ichi Tanaka, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Synthesis of Heterodinuclear Ruthenium-manganese Complex Having μ -Benzylidene Ligand**, *J. Organomet. Chem.* **696**, 632-635 (2011).



この研究ではルテニウムカルベン錯体を用いてルテニウム-マンガンの二核錯体の合成に成功しました。この珍しい架橋ベンジリデン基は溶液中においてはベンゼン環の自由回転が束縛されており、単結晶の構造解析によりその分子構造を明らかにしました。

新井康友 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

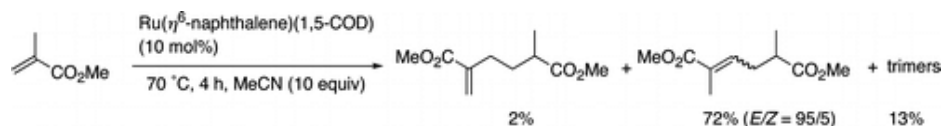
● Masafumi Hirano, Yasutomo Arai, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya, **Stoichiometric and Catalytic Oxidative Coupling Reactions between Butadiene and Methyl Acrylate Promoted by Ruthenium(0) Complex**, *Organometallics*, **29**, 5741-5743 (2010).



この研究では、共役ジエンが配位したルテニウム(0)錯体に共役カルボニル化合物を反応させると室温以下ですみやかに反応が進行し、カップリング生成物が配位したルテニウム(0)錯体が生成することを明らかにしました。

廣井結希 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

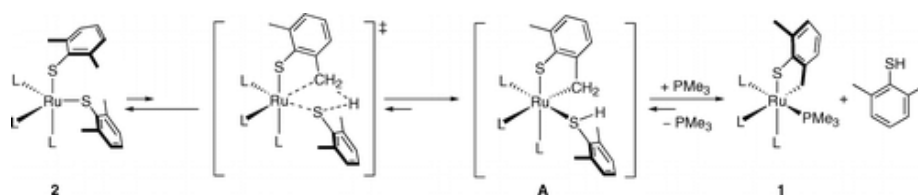
● Masafumi Hirano, Yuki Hiroi, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya, **Catalytic Tail-to-tail Selective Dimerization of Methyl Methacrylate Promoted by Ruthenium(0) Complex**, *Organometallics*, **29**, 3690-3693 (2010).



この研究では、大変めずらしいメタクリル酸メチルの位置選択的な触媒的二量化反応が進行することを見出しました。大変興味深いことにメタクリル酸メチルのアクリル酸メチルよりもはるかに温和な条件で反応することがわかりました。

富樫明香・伊藤宗斉・坂口友有子 (アメリカ化学会 *Organometallics* 誌)

● Masafumi Hirano, Sayaka Togashi, Muneaki Ito, Yuko Sakaguchi, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya, **Carbon-Hydrogen Bond Cleavage Reaction in 5-Coordinate Bis(2,6-dimethylbenzenethiolato)ruthenium(II) Complexes**, *Organometallics*, **29**, 3146-3159 (2010).



この研究では、ジチオラトルテニウム(II)錯体のオルト位のメチル基の炭素-水素結合が非常に温和に切断されることを見出しました。この反応は可逆反応であり、速度論解析によりこの反応が分子内求電子置換機構の特徴を持つことがわかりました。

■ 2009 年以前の研究

- Shin-ichi Tanaka, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano and Sanshiro Komiya, **Synthesis of Heterodinuclear (Carbene)platinum (or palladium) Complex which Gives μ -Alkenyl Type Complex by Deprotonation**, *Organometallics*, **28**, 5368-5381 (2009).
- Masafumi Hirano, Yumiko Sakate, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, and Martin A. Bennett, **Isolation of *trans*-2,5-Bis(methoxycarbonyl)ruthenacyclopentane by Oxidative Coupling of Methyl Acrylate on Ruthenium(0) as an Active Intermediate for Tail-to-tail Selective Catalytic Dimerization**, *Organometallics*, **28**, 4902-4905 (2009).
- Sanshiro Komiya, Sei Ezumi, Nobuyuki Komine and Masafumi Hirano, **Visible Light Enhanced Selective Reductive Elimination of Methylmanganese Complex from Heterodinuclear Dimethylphenyl(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)platinum-pentacarbonylmanganese Complex**, *Organometallics*, **28**, 3608-3610 (2009).
- Masafumi Hirano, Izirwan Bin Izhah, Naoki Kurata, Kaori Koizumi, Nobuyuki Komine and Sanshiro Komiya, **Reaction of an Oxaruthenacycle with DMAD. Stoichiometric Transformations of 2,6-Xylenol to Allylic Phenols and Benzopyrans via sp^3 C-H Bond Cleavage Reaction**, *Dalton Transactions*, 3270-3279 (2009)
- Masafumi Hirano, Toshinori Kuga, Mariko Kitamura, Susumu Kanaya, Nobuyuki Komine and Sanshiro Komiya, **Acid Promoted Hydrogen Migration in 2-Allylphenoxoruthenium(II) to Form an η^3 -Allyl Complex**, *Organometallics*, **27**, 3635-3638 (2008).
- Sanshiro Komiya, Akari Sako, Hirofumi Kosuge, Masafumi Hirano, and Nobuyuki Komine, **Mechanical Stirring in Water/Hexane Biphasic Catalyst Controls Regioselectivity of Pd-Catalyzed Allylation Reaction**, *Chem. Lett.*, **37**, 640-641 (2008).
- Nobuyuki Komine, Tomoko Ishiwata, Jun-ya Kasahara, Erino Matsumoto, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Synthesis and Organic Group Transfer of Organodiplatinum Complex Having a 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Ligand**, *Can. J. Chem.*, **2009**, *87*, 176-182.

- Nobuyuki Komine, Takuma, Hirota, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, ***E*-Selective Allyl Transfer Reaction in μ - η^1 : η^2 -crotylplatinum-cobalt Complex**, *Organometallics*, **27**(9), 2145-2148 (2008).
- Nobuyuki Komine, Susumu Tsutsuminai, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Organopalladium Complex Having an Unsymmetrical PN Ligand**, *J. Organomet. Chem.*, **692**(21), 4486-4494 (2007).
- Masafumi Hirano, Hiromi Sato, Naoki Kurata, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya, **Carbon-Oxygen and Carbon-Hydrogen Bond Cleavage Reaction of *ortho*-Substituted Phenols by Ruthenium(II) Complex**, *Organometallics*, **26**(8), 2005-2016 (2007).
- Takao, Shibasaki, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Synthesis of Di-, Tri-, Tetra- and Pentacyclic Arene Complexes of Ruthenium(II): $[\text{Ru}(\eta^6\text{-polycyclic arene})(1\text{-}5\text{-}\eta^5\text{-cyclooctadienyl)]\text{PF}_6$ and Their Reactions with NaBH_4** , *J. Organomet. Chem.*, **692**(12), 2385-2394 (2007).
- Shin-ichi Tanaka, Hideko Hoh, Yoshifumi Akahane, Susumu Tsutsuminai, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano and Sanshiro Komiya, **Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Organopalladium-cobalt Complexes Acting as Copolymerization Catalyst for Aziridine and Carbon Monoxide**, *J. Organomet. Chem.* (2007) **692**, 26-35.
- Nobuyuki Komine, Susumu Tsutsuminai, Hideko Hoh, Toshiyuki Yasuda, Masafumi Hirano and Sanshiro Komiya, **Synthesis and Structures of Heterodinuclear Organoplatinum(or -palladium)-molybdenum(or -tungsten) Complexes: Unexpected Structural Deformation of Heterodinuclear Propionylplatinum-tungsten Complex Having 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Ligand**, *Inorg. Chim. Acta*, (2006), 359, 2699-3708.
- Ayako Kuramoto, Kouhei Nakanishi, Tatsuya Kawabata, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Palladium-assisted Regioselective Olefin Insertion into and -Hydrogen Elimination of Hydrogen-molybdenum and -Tungsten Bonds. Synthesis and Reactions of**

Heterodinuclear Hydrido Complexes of Palladium and Platinum with Molybdenum and Tungsten, *Organometallics* (2006), 25(2), 311-314.

● Takao Shibasaki, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Synthesis of Momo-, Di and Trinuclear Ruthenium(0) Complexes Having a Triphenylene Ligand,** *Organometallics* (2006), 25(2), 523-527.

● Nobuyuki Komine, Kaoru Ichikawa, Anna Mori, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, **Enhanced Reductive Elimination of Dialkylgold(III) Complexes in Water,** *Chemistry Letters*, 34, (2005) 1704-1705.

● Masafumi Hirano, Yuko Sakaguchi, Toshiaki Yajima, Naoki Kurata, Nobuyuki Komine, and Sanshiro Komiya. **Stoichiometric and Catalytic sp^3 C-H/D₂ Exchange Reactions of *ortho*-Substituted Benzenethiol and Phenols by a Ruthenium(II) Complex. Effect of a Chalcogen Anchor on the Bond Cleavage Reaction,** *Organometallics* (2005) 24(20), 4799-4809.

● Kiyota, Sayori; Tamuki, Jun-ichi; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masahumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis, Structure, and Fluxional Behavior of κ^1 -O-Enolatoiron(II) Complexes Derived from 1,3-Dicarbonyl Compounds,** *Chemistry Letters* (2005), 34(4), 498-499.

● Komine, Nobuyuki; Sako, Akar; Hirahara, Shin-ya; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Selective allylation of arenethiols using water-soluble palladium complex catalyst in recyclable water/hexane biphasic media.** *Chemistry Letters* (2005), 34(2), 246-247.

● Kanaya, Susumu; Imai, Yuya; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Dehydrogenative Formation of a (η^4 -Enone)ruthenium(0) Complex as a Key Intermediate in the Catalytic Isomerization of Allylic Alcohol to Ketone.** *Organometallics* (2005), 24(6), 1059-1061.

● Komine, Nobuyuki; Tanaka, Shin-ichi; Tsutsuminai, Susumu; Akahane, Yoshifumi; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Copolymerization of aziridines and carbon monoxide catalyzed by a heterodinuclear organo palladium-cobalt complex.** *Chemistry Letters* (2004), 33(7), 858-859.

- Tsutsuminai, Susumu; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Enhanced C-C Bond Formation of Heterodinuclear Methylplatinum-Molybdenum Complexes Having a Hemilabile Ligand with Dialkyl Acetylenedicarboxylate.** *Organometallics* (2004), 23(1), 44-53.
- Tsutsuminai, Susumu; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Organoplatinum Complexes Having an Unsymmetrical PN Ligand.** *Organometallics* (2003), 22(21), 4238-4247.
- Hirano, Masafumi; Onuki, Koji; Kimura, Yuichi; Komiya, Sanshiro. **Regioselective C-H or N-H bond cleavage reactions of heterocyclic compounds by [Ru(1,5-COD)(1,3,5-COT)]/monodentate phosphine.** *Inorganica Chimica Acta* (2003), 352 160-170.
- Furuya, Masaki; Tsutsuminai, Susumu; Nagasawa, Hiroto; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Catalytic synthesis of thiobutylolactones via CO insertion into the C-S bond of thietanes in the presence of a heterodinuclear organoplatinum-cobalt complex.** *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* (2003), (16), 2046-2047.
- Hirano, Masafumi; Asakawa, Rie; Nagata, Chifumi; Miyasaka, Takashi; Komine, Nobuyuki; Komiya, Sanshiro. **Ligand Displacement Reaction of Ru(η^4 -1,5-COD)(η^6 -1,3,5-COT) with Lewis Bases.** *Organometallics* (2003), 22(12), 2378-2386.
- Komiya, Sanshiro; Hirano, Masafumi. **Bond activation by low valent ruthenium complexes.** *Dalton Transactions* (2003), (8), 1439-1453.
- Komiya, Sanshiro; Ikuine, Miho; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi. **Synthesis and β -hydrogen elimination of water-soluble dialkylplatinum(II) complexes in water.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2003), 76(1), 183-188.
- Hirano, Masafumi; Shibasaki, Takao; Komiya, Sanshiro; Bennett, Martin A. **Synthesis of and Stereospecific Hydride Migration in Cationic (Tricyclic arene)(cyclooctadiene)ruthenium(II) Complexes.** *Organometallics* (2002), 21(26), 5738-5745.

● Komiva, Sanshiro; Ikuine, Miho; Komme, Nobuyuki; Hirano, Masafumi. **Synthesis and reactions of water-soluble diorganoplatinum(II) complexes.** Chemistry Letters (2002), (1), 72-73.

● Hirano, Masafumi; Osakada, Kohtaro; Nohira, Hiroyuki; Miyashita, Akira. **Crystal and solution structures of photochromic spirobenzothiopyran. First full characterization of the meta-stable colored species.** Journal of Organic Chemistry (2002), 67(2), 533-540.

● Kanaya, Susumu; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Preferential bond activation of sp³ C-H over sp² C-H in α,β -unsaturated carboxylic acids by ruthenium complex.** Chemistry Letters (2001), (12), 1284-1285.

● Komiya, S.; Kuwahara, M.; Awazu, N.; Hirano, M.; Fukatani, J. **Preparation of highly dispersed nano-scale platinum composite polymer using reactive organoplatinum complexes.** Journal of Materials Science Letters (2001), 20(8), 743-744.

● Fukuoka, Atsushi; Fukagawa, Sumiko; Hirano, Masafumi; Koga, Nobuaki; Komiya, Sanshiro. **Enhancement of CO Insertion into a Pd-C Bond in a Pd-Co Heterodinuclear Complex.** Organometallics (2001), 20(10), 2065-2075.

● Komiya, S.; Yasuda, T.; Fukuoka, A.; Hirano, M.. **Synthesis of hydridoplatinum-molybdenum (or tungsten) heterodinuclear complexes by β -hydrogen elimination of (dppe)EtPt-MCp(CO)₃. Selective hydride transfer from Pt to Mo (or W).** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2000), 159(1), 63-70.

● Usui, Yoko; Noma, Junko; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **C-Si bond cleavage of trihalomethyltrimethylsilane by alkoxo- and aryloxogold or -copper complexes.** Inorganica Chimica Acta (2000), 309(1-2), 151-154.

● Komine, Nobuyuki; Hoh, Hideko; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Oxidative Addition of Organocobalt(I) and -molybdenum(II) Complexes to Palladium(0) Complexes To Give Heterodinuclear Organometallic Complexes.** Organometallics (2000), 19(25), 5251-5253.

- Hirano, Masafumi; Kurata, Naoki; Komiya, Sanshiro. **Successive O-H and sp³ C-H bond activation of ortho-substituted phenols by a ruthenium(0) complex.** Journal of Organometallic Chemistry (2000), 607(1-2), 18-26.
- Komiya, Sanshiro; Planas, Jose Giner; Onuki, Koji; Lu, Zhaobin; Hirano, Masafumi. **Versatile Coordination Modes and Transformations of the Cyclooctatriene Ligand in Ru(C₈H₁₀)L₃ (L = Tertiary Phosphine).** Organometallics (2000), 19(20), 4051-4059.
- Hirano, Masafumi; Kiyota, Sayori; Imoto, Masataka; Komiya, Sanshiro. **Michael addition of N-bonded enolato ligands to acrylonitrile in iron and ruthenium complexes.** Chemical Communications (Cambridge) (2000), (17), 1679-1680.
- Planas, Jose Giner; Marumo, Tsuyoshi; Ichikawa, Yoichi; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Carbon-oxygen and carbon-sulfur bond activation of vinyl esters, ethers and sulfides by low valent ruthenium complexes.** Dalton (2000), (15), 2613-2625.
- Komiya, Sanshiro; Muroi, Shin-ya; Furuya, Masaki; Hirano, Masafumi. **Regio- and Stereoselective Insertion Reactions of Thiiranes into Pt-Mn (or Re) Bond in Organoplatinum-Manganese or -Rhenium Heterodinuclear Complexes as Intermediates toward Desulfurization Reaction.** Journal of the American Chemical Society (2000), 122(1), 170-171.
- Planas, J. G.; Marumo, T.; Ichikawa, Y.; Hirano, M.; Komiya, S. **C-O and C-S bond activation of allyl esters, ethers, and sulfides by low valent ruthenium complexes.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1999), 147(1-2), 137-154.
- Usui, Yoko; Noma, Junko; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Ring opening reactions of thiiranes by alkoxo- and aryloxo-gold(I) complexes.** Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1999), (24), 4397-4406.
- Fukuoka, A.; Sato, A.; Kodama, K.-y.; Hirano, M.; Komiya, S. **Synthesis of organo(siloxo)platinum and -palladium complexes and preparation of supported nanoclusters by facile ligand reduction.** Inorganica Chimica Acta (1999), 294(2), 266-274.

- Morikita, Takashi; Hirano, Masafumi; Sasaki, Akito; Komiya, Sanshiro. **C-S, C-H, and N-H bond cleavage of heterocycles by a zero-valent iron complex, Fe(N₂)(depe)₂ [depe = 1,2-bis(diethylphosphino)ethane].** *Inorganica Chimica Acta* (1999), 291(1-2), 341-354.

- Planas, Jose Giner; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis and ligand exchange control of Ru(η^2 -C₂H₃YPh)(cod)(depe) (Y = O, S).** *Chemistry Letters* (1999), (9), 953-954.

- Planas, Jose Giner; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Regioselective 1,2-insertion of Ru into the C-S bond in 3-substituted thiophenes.** *Chemical Communications (Cambridge)* (1999), (18), 1793-1794.

- Hirano, Masafumi; Takenaka, Atsushi; Mizuho, Yuji; Hiraoka, Makiko; Komiya, Sanshiro. **Synthesis of N-bonded enolatoruthenium(II) by oxidative addition of alkyl cyanocarboxylate to a ruthenium(0) complex.** *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* (1999), (18), 3209-3216.

- Doumeki, Reiko; Hatano, Masaharu; Kinoshita, Hiroo; Yamashita, Emi; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Effect of Pt precursors on N₂/N₂O selectivity for selective reduction of NO by hydrocarbon on supported Pt catalysts.** *Chemistry Letters* (1999), (6), 515-516.

- Sato, Takehiro; Komine, Nobuyuki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Selective isomerization of 2-allylphenol to (Z)-2-propenylphenol catalyzed by Ru(COD)(COT)/PEt₃.** *Chemistry Letters* (1999), (5), 441-442.

- Komiya, Sanshiro; Chigira, Tomoko; Suzuki, Toru; Hirano, Masafumi. **Polymerization of alkyl methacrylate catalyzed by hydridorhenium complexes.** *Chemistry Letters* (1999), (4), 347-348.

- Fukuoka, Atsushi; Kosugi, Wataru; Morishita, Fumiaki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro; McCaffrey, Louise; Henderson, William. **Water-soluble iridium and rhodium complexes with tris(hydroxymethyl)phosphine and their catalysis in biphasic hydrogenation and hydroformylation.** *Chemical Communications (Cambridge)* (1999), (6), 489-490.

- Nakahara, Naofumi; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis and structure of thiolato bridged Pt-Ti heterobimetallic complexes with methyl group.** Journal of Organometallic Chemistry (1999), 572(1), 81-85.
- Hirano, Masafumi; Hirai, Miwa; Ito, Yuji; Tsurumaki, Tsutomu; Baba, Atsushi; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **N-bonded enolatorhenium(I) complexes having dimethylphenylphosphine ligands as active key intermediates in catalytic Knoevenagel and Michael reactions.** Journal of Organometallic Chemistry (1998), 569(1-2), 3-14.
- Alvarez, Salvador G.; Hasegawa, Sachi; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Michael reactions promoted by η^1 -O-enolatoruthenium(II) complexes derived from Ru(cod)(cot), diphosphine, and dimethyl malonate.** Tetrahedron Letters (1998), 39(29), 5209-5212.
- Fukuoka, Atsushi; Nagano, Takeyuki; Furuta, Shuichi; Yoshizawa, Michito; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Tail-to-tail dimerization of acrylonitrile catalyzed by low-valent ruthenium complexes.** Bulletin of the Chemical Society of Japan (1998), 71(6), 1409-1415.
- Kubo, Hiroaki; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis, structure and reactivity of an (η -naphthalene)iron(0) complex having a 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane ligand.** Journal of Organometallic Chemistry (1998), 556(1-2), 89-95.
- Planas, Jose Giner; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **C-S bond cleavage of allyl thioethers by zerovalent Ru complexes.** Chemistry Letters (1998), (2), 123-124
- Hirano, Masafumi; Kurata, Naoki; Marumo, Tsuyoshi; Komiya, Sanshiro. **Successive O-C/O-H and sp³ C-H Bond Activation of ortho Substituents in Allyl Phenyl Ethers and Phenols by a Ruthenium(0) Complex.** Organometallics (1998), 17(4), 501-503.
- Yasuda, Toshiyuki; Fukuoka, Atsushi; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Hydrogen transfer in Pt-Mo heterodinuclear hydride complexes promoted by alkynes.** Chemistry Letters (1998), (1), 29-30.

- Hirano, Masafumi; Akita, Masatoshi; Morikita, Takashi; Kubo, Hiroaki; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis, structure and reactions of a dinitrogen complex of iron(0), [Fe(N)₂(depe)] (depe = EtPCH₂CH₂PEt).** Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1997), (19), 3453-3458.
- Usui, Yoko; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Hydrogen abstraction from transition metal hydrides by gold alkoxides giving gold-containing heterodinuclear complexes.** Chemistry Letters (1997), (10), 981-982.
- Hirano, Masafumi; Akita, Masatoshi; Tani, Kazuo; Kumagai, Kuninori; Kasuga, Noriko C.; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Activation of Coordinated Carbon Dioxide in Fe(CO)₂(depe)₂ by Group 14 Electrophiles.** Organometallics (1997), 16(19), 4206-4213.
- Fukuoka, Atsushi; Fukagawa, Sumiko; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Insertion of CO into a CH₃-Pd bond in a heterodinuclear complex (dppe)MePd-Co(CO)₄. Preferential insertion of coordinated CO on a cobalt moiety.** Chemistry Letters (1997), (4), 377-378.
- Fukuoka, Atsushi; Sugiura, Takeshi; Yasuda, Toshiyuki; Taguchi, Tomokazu; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Enhancement of β-hydrogen elimination reaction on platinum-containing heterodinuclear complexes.** Chemistry Letters (1997), (4), 329-330.
- Hirano, Masafumi; Marumo, Tsuyoshi; Miyasaka, Takashi; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Unexpected ligand displacement of Ru(cod) with trimethylphosphine to give fac-Ru(6-η¹:1-3-η³-C₈H₁₀)(PMe₃)₃.** Chemistry Letters (1997), (4), 297-298.
- Komiya, Sanshiro; Sone, Takuo; Usui, Yoko; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi. **Condensation reactions of benzaldehyde catalyzed by gold alkoxides.** Gold Bulletin (London) (1996), 29(4), 131-136.
- Fukuoka, Atsushi; Minami, Yutaka; Nakajima, Nobumasa; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis and reactivity of organoplatinum-rhenium heterobimetallic complexes having sulfur ligands.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1996), 107(1-3), 323-328.

● Murahashi, Shun-Ichi; Naota, Takeshi; Taki, Hiroshi; Mizuno, Masahiko; Takaya, Hikaru; Komiya, Sanshiro; Mizuho, Yuji; Oyasato, Naohiko; Hiraoka, Makiko; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi.

Ruthenium-catalyzed aldol and Michael reactions of nitriles. Carbon-carbon bond formation by α -C-H activation of nitriles. Journal of the American Chemical Society (1995), 117(50), 12436-51.

● Fukuoka, Atsushi; Gotoh, Naotaka; Kobayashi, Norikazu; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro.

Homogeneous bimetallic catalysts for production of carboxylic acids from carbon dioxide, hydrogen, and organic iodides. Chemistry Letters (1995), (7), 567-8.

● Fukuoka, Atsushi; Sato, Akihiro; Mizuho, Yuji; Hirano, Masafumi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis and structure of novel organo(siloxo)platinum complexes. Facile reduction by dihydrogen.**

Chemistry Letters (1994), (9), 1641-4.

● Komiya, Sanshiro; Kabasawa, Takashi; Yamashita, Koji; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi. **C-O bond cleavage and oxidative addition of an allyl carboxylate to a ruthenium(0) complex. Isolation of (π -allyl)(trifluoroacetato)tris(triethylphosphine)ruthenium(II).** Journal of Organometallic Chemistry (1994), 471(1-2), C6-C7.

● Komiya, Sanshiro; Akita, Masatoshi; Kasuga, Noriko; Hirano, Masafumi; Fukuoka, Atsushi.

Synthesis, structure and reactions of a carbon dioxide complex of iron(0) containing 1,2-bis(diethylphosphino)ethane ligands. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1994), (9), 1115-16.

● Hirano, Masafumi; Hirai, Miwa; Ito, Yuji; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Novel catalytic metathesis of substituted olefins promoted by rhenium(I) enolate complexes.** Chemistry Letters (1994), (1), 165-6.

● Hirano, Masafumi; Ito, Yuji; Hirai, Miwa; Fukuoka, Atsushi; Komiya, Sanshiro. **Synthesis of novel rhenium(I) enolate complexes as active key intermediates in the catalytic aldol type reaction.**

Chemistry Letters (1993), (12), 2057-60.

